



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>B32B 27/32, C08L 51/06, C09J 151/06, C08F 255/02</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/61246</b> <b>(43) Date de publication internationale: 2 décembre 1999 (02.12.99)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/01226 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 26 mai 1999 (26.05.99) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/06601 26 mai 1998 (26.05.98) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> JACQUEMET, Régis [FR/FR]; 69, rue d'en Bas, F-62000 Daunville (FR). PERRET, Patrice [FR/FR]; 7, parc Maubuisson, F-27470 Serquigny (FR). ROBERT, Patrice [FR/FR]; 7, impasse de la Risle, F-27170 Beaumont le Roger (FR). <b>(74) Mandataire:</b> NEEL, Henry; ELF Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet – La Défense 10, F-92091 Paris-La Défense Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
<b>(54) Title:</b> STRUCTURES COMPRISING MEAN DENSITY POLYETHYLENE AND BINDERS USED IN SAID STRUCTURES <b>(54) Titre:</b> STRUCTURES COMPRENANT DU POLYETHYLENE MOYENNE DENSITE ET LIANTS UTILISES DANS CES STRUCTURES <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a multilayer structure comprising successively: a nitrogenated or oxygenated resin layer or a metal layer; a layer consisting of a mixture used as co-extrusion binder and comprising: (A) 50 to 100 parts of a polyethylene homopolymer or copolymer with density not less than 0.9; (B) 0 to 50 parts of a polymer selected among (B1) homopolymer or copolymer polypropylene, (B2) homopolymer or copolymer poly(1-butene) and (B3) homopolymer or copolymer polystyrene; the amount (A) + (B) being 100 parts; the mixture of (A) and (B) being grafted by at least 0.5 wt.% of a functional monomer; said grafted mixture being itself diluted in at least a homopolymer or copolymer polyethylene (C) or in at least a polymer with elastomeric character (D) or in a mixture of (C) and (D); a layer (F) in mean density polyethylene (MDPE), that is between 0.94 and 0.950. Those of said structures concerning metal surfaces are particularly useful. The invention is useful for polyethylene coated metal surfaces and more particularly tubes whereof the surface is coated with mean density polyethylene (MDPE).</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>La présente invention concerne une structure multicouches comprenant successivement: une couche de résine polaire azotée ou oxygénée ou bien une couche métallique, une couche constituée d'un mélange utilisé comme liant de coextrusion et comprenant: (A) 50 à 100 parties d'un polyéthylène homo ou copolymère de densité supérieure ou égale à 0,9; (B) 0 à 50 parties d'un polymère choisi parmi (B1) le polypropylène homo ou copolymère, (B2) le poly(1-butène) homo ou copolymère et (B3) le polystyrène homo ou copolymère; la quantité de (A) + (B) étant de 100 parties; le mélange de (A) et (B) étant greffé par au moins 0,5 % en poids d'un monomère fonctionnel; ce mélange greffé étant lui même dilué dans au moins un polyéthylène homo ou copolymère (C) ou dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C) et (D); une couche (F) en polyéthylène de moyenne densité (PEMD) c'est-à-dire entre 0,94 et 0,950. Parmi les structures de l'invention celles concernant les surfaces métalliques sont particulièrement utiles. La présente invention est utile pour les surfaces métalliques revêtues de polyéthylène et plus particulièrement des tubes dont la surface extérieure est revêtue de PEMD.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

<b>AL</b>	Albanie	<b>ES</b>	Espagne	<b>LS</b>	Lesotho	<b>SI</b>	Slovénie
<b>AM</b>	Arménie	<b>FI</b>	Finlande	<b>LT</b>	Lituanie	<b>SK</b>	Slovaquie
<b>AT</b>	Autriche	<b>FR</b>	France	<b>LU</b>	Luxembourg	<b>SN</b>	Sénégal
<b>AU</b>	Australie	<b>GA</b>	Gabon	<b>LV</b>	Lettonie	<b>SZ</b>	Swaziland
<b>AZ</b>	Azerbaïdjan	<b>GB</b>	Royaume-Uni	<b>MC</b>	Monaco	<b>TD</b>	Tchad
<b>BA</b>	Bosnie-Herzégovine	<b>GE</b>	Géorgie	<b>MD</b>	République de Moldova	<b>TG</b>	Togo
<b>BB</b>	Barbade	<b>GH</b>	Ghana	<b>MG</b>	Madagascar	<b>TJ</b>	Tadjikistan
<b>BE</b>	Belgique	<b>GN</b>	Guinée	<b>MK</b>	Ex-République yougoslave de Macédoine	<b>TM</b>	Turkménistan
<b>BF</b>	Burkina Faso	<b>GR</b>	Grèce	<b>ML</b>	Mali	<b>TR</b>	Turquie
<b>BG</b>	Bulgarie	<b>HU</b>	Hongrie	<b>MN</b>	Mongolie	<b>TT</b>	Trinité-et-Tobago
<b>BJ</b>	Bénin	<b>IE</b>	Irlande	<b>MR</b>	Mauritanie	<b>UA</b>	Ukraine
<b>BR</b>	Brésil	<b>IL</b>	Israël	<b>MW</b>	Malawi	<b>UG</b>	Ouganda
<b>BY</b>	Bélarus	<b>IS</b>	Islande	<b>MX</b>	Mexique	<b>US</b>	Etats-Unis d'Amérique
<b>CA</b>	Canada	<b>IT</b>	Italie	<b>NE</b>	Niger	<b>UZ</b>	Ouzbékistan
<b>CF</b>	République centrafricaine	<b>JP</b>	Japon	<b>NL</b>	Pays-Bas	<b>VN</b>	Viet Nam
<b>CG</b>	Congo	<b>KE</b>	Kenya	<b>NO</b>	Norvège	<b>YU</b>	Yougoslavie
<b>CH</b>	Suisse	<b>KG</b>	Kirghizistan	<b>NZ</b>	Nouvelle-Zélande	<b>ZW</b>	Zimbabwe
<b>CI</b>	Côte d'Ivoire	<b>KP</b>	République populaire démocratique de Corée	<b>PL</b>	Pologne		
<b>CM</b>	Cameroun	<b>KR</b>	République de Corée	<b>PT</b>	Portugal		
<b>CN</b>	Chine	<b>KZ</b>	Kazakstan	<b>RO</b>	Roumanie		
<b>CU</b>	Cuba	<b>LC</b>	Sainte-Lucie	<b>RU</b>	Fédération de Russie		
<b>CZ</b>	République tchèque	<b>LI</b>	Liechtenstein	<b>SD</b>	Soudan		
<b>DE</b>	Allemagne	<b>LK</b>	Sri Lanka	<b>SE</b>	Suède		
<b>DK</b>	Danemark	<b>LR</b>	Libéria	<b>SG</b>	Singapour		
<b>EE</b>	Estonie						

## STRUCTURES COMPRENANT DU POLYÉTHYLÈNE MOYENNE DENSITE ET LIANTS UTILISES DANS CES STRUCTURES

La présente invention concerne des structures comprenant du polyéthylène  
5 moyenne densité et des liants de coextrusion utilisés dans ces structures.

Les liants de coextrusion sont utiles par exemple pour fabriquer des  
matériaux multicouches pour l'emballage. On peut citer les matériaux comprenant un  
film de polyamide (PA) et un film de polyéthylène (PE), le film de polyéthylène  
pouvant être laminé sur le film de polyéthylène ou coextrudé avec le polyamide. Le  
10 liant de coextrusion est disposé entre le polyéthylène et le polyamide pour une  
bonne adhésion du PA et du PE. Ces matériaux multicouches peuvent être des  
structures à trois couches PE/liant/EVOH dans lesquelles EVOH désigne un  
copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique ou un copolymère éthylène acétate  
de vinyle (EVA) saponifié en partie ou en totalité ou des structures à cinq couches  
15 PE/liant/EVOH/liant/PE.

La présente invention concerne une structure multicouches comprenant  
successivement :

--**une couche** de résine polaire azotée ou oxygénée telle qu'une couche (E)  
d'une résine polyamide, d'un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle,  
20 d'une résine polyester, d'un oxyde minéral déposé sur un polymère tel que le PE, le  
polyéthylène téréphtalate ou l'EVOH, ou bien une couche métallique,

--**une couche** constituée d'un mélange utilisé comme liant de coextrusion et  
comprenant :

- (A) 50 à 100 parties d'un polyéthylène homo ou copolymère de  
25 densité supérieure ou égale à 0,9,
- (B) 0 à 50 parties d'un polymère choisi parmi (B1) le polypropylène  
homo ou copolymère, (B2) le poly(1-butène) homo ou copolymère et (B3) le  
polystyrène homo ou copolymère,
- la quantité de (A) + (B) étant de 100 parties,
- 30 ▪ le mélange de (A) et (B) étant greffé par au moins 0,5 % en poids  
d'un monomère fonctionnel,

▪ ce mélange greffé étant lui même dilué dans au moins un polyéthylène homo ou copolymère (C) ou dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C) et (D),

5       --une couche (F) en polyéthylène de moyenne densité (PEMD) c'est-à-dire entre 0,94 et 0,950).

Parmi les structures de l'invention celles concernant les surfaces métalliques sont particulièrement utiles. La présente invention est utile pour les surfaces métalliques revêtues de polyéthylène et plus particulièrement des tubes dont la surface extérieure est revêtue de PEMD.

10       Des revêtements tri-couches sont couramment utilisés pour protéger la surface extérieure des tuyaux métalliques destinés à la construction d'oléoduc ou de gazoduc. Ils sont composés de la manière suivante en partant de la surface métallique :

- primaire : résine époxy ~ 70 µm
- 15       - liant réactif avec les époxy ~ 250 µm
- polyéthylène basse densité (PEBD) noir stabilisé ~ 2,5 mm.

Ces systèmes de protection présentent des performances (tenue à la corrosion, adhésion, résistance à l'indentation) satisfaisantes jusqu'à des températures de 60°C maximum. Au-delà, l'adhésion et la résistance à l'indentation  
20       ne sont plus suffisantes pour assurer l'intégrité du revêtement lors du stockage, de la pose ou du service.

Il est donc alors nécessaire d'utiliser au niveau de la couche extérieure un PE présentant des caractéristiques mécaniques et thermiques plus élevées tel qu'un PEMD. Toutefois, compte tenu des niveaux d'adhésion recherchés sur une plage de  
25       température plus importante il a été nécessaire de mettre au point un système d'adhésif présentant une compatibilité avec le PEMD et une bonne réactivité avec le primaire époxy afin d'obtenir ces niveaux d'adhérence.

Le liant de la présente invention permet d'obtenir une force de pelage du PEMD d'au moins :

- 30       800 N/5 cm à 23°C
- 500 N/5 cm à 50°C
- 200 N/5 cm à 70°C

150 N/5 cm à 80°C

Cette force est mesurée selon la norme DIN 30670.

S'agissant de la couche de liant, (A) est choisi parmi les polyéthylènes homo ou copolymères.

5 A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone.

Des exemples d'alpha-oléfines ayant 3 à 30 atomes de carbone comme comonomères éventuels comprennent le propylène, 1-butène, 1-pentène, 10 3-méthyl-1-butène, 1-hexène, 4-méthyl-1-pentène, 3-méthyl-1-pentène, 1-octène, 1-décène, 1-dodécène, 1-tétradécène, 1-hexadécène, 1-octadécène, 1-eicocène, 1-dococène, 1-tétracocène, 1-hexacocène, 1-octacocène et 1-triacontène. Ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux.

15 - les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone.

Des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle.

20 - les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.

- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène

- (A) peut comprendre plusieurs comonomères.

Avantageusement le polymère (A), qui peut être un mélange de plusieurs 25 polymères, comprend au moins 50 % et de préférence 75 % (en moles) d'éthylène. La densité de (A) est avantageusement comprise entre 0,910 et 0,98 g/cm<sup>3</sup>. le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 1 et 50 g/10 min.

A titre d'exemples de polymères (A) on peut citer :

30 - le polyéthylène basse densité (LDPE)

- le polyéthylène haute densité (HDPE)

- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)



- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alpha-oléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

Avantageusement (A) est choisi parmi (i) les LLDPE de densité 0,910 à 0,930 le comonomère ayant de 4 à 8 atomes de carbone et (ii) le PEHD de densité au moins 0,945 et de préférence 0,950 à 0,980.

Dans la suite du texte LLDPE C4 signifie un LLDPE dont le comonomère a 4 atomes de carbone.

S'agissant de (B1) c'est un polypropylène homo- ou copolymère. A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone. Des exemples de telles alpha-oléfines sont les mêmes que pour (A) sauf à remplacer le propylène par l'éthylène dans la liste

- les diènes

(B1) peut être aussi un copolymère à blocs polypropylène.

A titre d'exemples de polymère (B1) on peut citer

- le polypropylène

- les mélanges de polypropylène et d'EPDM ou d'EPR.

Avantageusement le polymère (B1), qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50 % et de préférence 75 % en moles de propylène.

(B2) est choisi parmi le poly (1-butène) ou les copolymères du 1-butène avec l'éthylène ou une autre alpha-oléfine ayant de 3 à 10 carbones, sauf le propylène déjà cité en (B1).

(B3) est choisi parmi le polystyrène ou les copolymères du styrène. Parmi les copolymères, on peut citer à titre d'exemples les diènes ayant de 4 à 8 atomes de carbone. Avantageusement (B) est le polypropylène homo ou copolymère.

La densité de (B) peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm<sup>3</sup>. Le MFI est  
5 compris avantageusement entre 0,8 et 30 g/10 min.

Le mélange de (A) et (B) est greffé par un monomère fonctionnel (on utilise aussi le terme "cogreffé"). A titre d'exemples de fonctions greffées on peut citer les acides carboxyliques et leurs dérivés, les chlorures d'acides, les isocyanates, les oxazolines, les époxydes, les amines ou les hydroxydes.

10 Des exemples d'acides carboxyliques insaturés sont ceux ayant 2 à 20 atomes de carbone tels que les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique et itaconique. Les dérivés fonctionnels de ces acides comprennent par exemple les anhydrides, les dérivés esters, les dérivés amides, les dérivés imides et les sels métalliques (tels que les sels ou métaux alcalins) des acides carboxyliques  
15 insaturés.

Des acides dicarboxyliques insaturés ayant 4 à 10 atomes de carbone et leurs dérivés fonctionnels, particulièrement leurs anhydrides, sont des monomères de greffage particulièrement préférés (par exemple l'anhydride maléique).

Ces monomères de greffage comprennent par exemple les acides maléique,  
20 fumarique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthyl-cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylèncyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-  
25 5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique.

Des exemples d'autres monomères de greffage comprennent des esters alkyliques en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ou des dérivés esters glycidyliques des acides carboxyliques insaturés tels que acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle, acrylate d'éthyle, méthacrylate d'éthyle, acrylate de butyle, méthacrylate de butyle, acrylate de  
30 glycidyle, méthacrylate de glycidyle, maléate de mono-éthyle, maléate de diéthyle, fumarate de monométhyle, fumarate de diméthyle, itaconate de monométhyle, et itaconate de diéthyle ; des dérivés amides des acides carboxyliques insaturés tels

que acrylamide, méthacrylamide, monoamide maléique, diamide maléique, N—monoéthylamide maléique, N,N-diéthylamide maléique, N—monobutylamide maléique, N,N-dibutylamide maléique, monoamide furamique, diamide furamique, N-monoéthylamide fumarique,

5 N,N-diéthylamide fumarique, N-monobutylamide fumarique et N,N-dibutylamide furamique ; des dérivés imides des acides carboxyliques insaturés tels que maléimide, N-butylmaléimide et N-phénylmaléimide ; et des sels métalliques d'acides carboxyliques insaturés tels que acrylate de sodium, méthacrylate de sodium, acrylate de potassium, et méthacrylate de potassium.

10 Divers procédés connus peuvent être utilisés pour greffer un monomère de greffage sur le mélange de (A) et (B).

Par exemple, ceci peut être réalisé en chauffant les polymères (A) et (B) à température élevée, environ 150° à environ 300°C, en présence ou en l'absence d'un solvant avec ou sans initiateur de radicaux. Des solvants appropriés qui  
15 peuvent être utilisés dans cette réaction sont le benzène, toluène, xylène, chlorobenzène, cumène, etc. Des initiateurs de radicaux appropriés qui peuvent être utilisés comprennent le t-butyl-hydroperoxyde, cumène—hydroperoxyde, di-isopropyl-benzène-hydroperoxyde, di-t-butyl-peroxyde, t-butyl-cumyl-peroxyde, (dicumyl-peroxyde, 1,3-bis-(t-butylperoxy-isopropyl)benzène, acétyl-peroxyde,  
20 benzoyl-peroxyde, iso-butyryl-peroxyde, bis-3,5,5-triméthyl-hexanoyl-peroxyde, et méthyl-éthyl-cétone-peroxyde.

Dans le mélange de (A) et (B) modifié par greffage obtenu de la façon susmentionnée, la quantité du monomère de greffage peut être choisie d'une façon appropriée mais elle est de préférence de 0,5 à 10%, mieux de 1 à 5%, par rapport  
25 au poids de (A) et (B) greffés.

La quantité du monomère greffé est déterminée par dosage des fonctions succiniques par spectroscopie IRTF.

Le mélange cogreffé de (A) et (B) est dilué dans un polyéthylène (C) ou dans un polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C) et (D).

30 Le polyéthylène (C) peut être choisi parmi les polymères (A). (C) est avantageusement un LLDPE dont le comonomère a 4 à 8 atomes de carbone. (C) a une densité d'au moins 0,9 et de préférence comprise entre 0,91 et 0,93.



Le MFI de (C) est avantageusement supérieur à 0,5 et de préférence compris entre 2 et 5.

(D) est un polymère à caractère élastomérique c'est-à-dire qu'il peut être un (i) élastomère au sens de ASTM D412 c'est-à-dire un matériau qui peut être étiré à 5 température ambiante à deux fois sa largeur, maintenu ainsi 5 minutes puis quand il est relâché il revient à moins de 10% près à sa longueur initiale ou (ii) un polymère n'ayant pas exactement ces caractéristiques précédentes mais pouvant être étiré et revenir sensiblement à sa longueur initiale.

Avantageusement le MFI de (D) est compris entre 0,1 et 50.

10 A titre d'exemple de polymères (D) on peut citer :

- les EPR (éthylène propylène rubber) et les EPDM (éthylène propylène diène) ;

- les polyéthylènes obtenus par catalyse métallocène et de densité inférieure à 0,910 g/cm<sup>3</sup> ;

15 - les polyéthylènes de type VLDPE (très basse densité) ;

- les élastomères styréniques tels que les SBR (styrène-butadiène-rubber), les copolymères blocs styrène-butadiène-styrène (SBS), les copolymères blocs styrène-éthylène/butène/styrène (SEBS) et les copolymères blocs styrène-isoprène-styrène (SIS).

20 - les copolymères de l'éthylène et d'au moins un ester d'acide carboxylique insaturé (déjà défini dans (A))

- les copolymères de l'éthylène et d'au moins un ester vinylique d'acide carboxylique saturé (déjà défini dans (A)).

25 La quantité de (C) ou (D) ou (C)+(D) est de 97 à 75 parties pour 3 à 25 parties de (A)+(B) greffés, la quantité de (A) + (B) + (C) + (D) étant de 100 parties.

Le mélange utilisé comme liant peut être fabriqué par les moyens habituels des thermoplastiques par mélange à l'état fondu dans des extrudeuses, bivis, BUSS, des malaxeurs ou des mélangeurs à cylindre. (A) et (B) peuvent être prémélangés à sec ou à l'état fondu puis être greffés à l'état fondu ou en solution dans un solvant.

30 Ils peuvent aussi être ajoutés séparément dans un dispositif de mise en contact et malaxage (par exemple une extrudeuse) ainsi que le monomère de greffage et l'initiateur de radicaux. Après greffage au mélange éventuellement avec (C) ou (D).

Le mélange utilisé comme liant peut comprendre encore divers additifs tels que des antioxydants, des absorbeurs d'ultra-violets, des agents antistatiques, des pigments, des colorants, des agents de nucléation, des charges, des agents de glissement, des lubrifiants, des produits ignifuges et des agents anti-blocage.

5 Les exemples d'anti-oxydants sont le 2,6-di-t-butyl-p-crésol, O-t-butyl-p-crésol, tétrakis-[méthylène-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphényl)propionate]méthane, la p—naphtylamine, et la para-phénylènediamine.

Les exemples d'absorbeurs d'ultra-violets sont la 2,4-dihydroxybenzophénone, le 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butylphényl)-5-  
10 chlorobenzotriazole, 2-(2-hydroxy-3-t-butyl-5-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, et le bis(2,2',6,6')-tétraméthyl-4-pipéridine)sébacate.

Les exemples d'agents antistatiques sont la lauryldiéthanolamine, palmityldiéthanolamine, stéaryl-di-éthanolamine, oléyl-diéthanolamine, béhényldiéthanolamine, polyoxyéthylène-alkylamines, le stéaryl-monoglycéride, et la  
15 2-hydroxy-4-n-octoxybenzophénone.

Les exemples de colorants comprenant des pigments et des colorants sont le noir de carbone, blanc de titane, jaune de cadmium et bleu de phtalocyanine de cuivre.

Les exemples d'agents de nucléation sont le p—tert-butylbenzoate  
20 d'aluminium, dibenzylidène-sorbitol, et hydroxy-di-p-t-butylbenzoate d'aluminium.

Les exemples de charge sont les fibres de verres, fibres de carbone, talc, argile, silice, carbonate de calcium, sulfate de baryum, hydroxyde de magnésium, hydroxyde de calcium et oxyde de calcium.

Les exemples d'agents de glissement sont le stéaramide, oléamide et  
25 érucinamide.

Les exemples de lubrifiants sont le stéarate de calcium, stéarate de zinc, stéarate d'aluminium, stéarate de magnésium, et cire de polyéthylène.

Les exemples de produits ignifuges sont l'oxyde d'antimoine, le décabromobiphényl-éther, et la bis(3,5—dibromo-4-bromopropoxyphényl)sulfone.

30 Les exemples d'agents anti-blocage sont le dioxyde de silicium et le polystyrène.

Les quantités de ces autres additifs peuvent être choisies parmi les quantités appropriées qui n'affectent pas d'une façon défavorable les liants de l'invention. Par exemple, rapportées au poids total de (A)+(B)+(C)+(D), les quantités appropriées sont d'environ 0,01 à environ 5% en poids pour les antioxydants ; environ 0,01 à environ 5% en poids pour les absorbeurs d'ultra-violets ; environ 0,01 à environ 1% en poids pour les agents antistatiques ; environ 0,01 à environ 5% en poids pour les agents colorants ; environ 0,01 à environ 5% en poids pour les agents de nucléation ; environ 0,1 à environ 60% en poids pour les charges ; environ 0,01 à environ 1% en poids pour les agents de glissement ; environ 0,01 à environ 1% en poids pour les lubrifiants ; environ 0,1 à environ 50% en poids pour les produits ignifuges ; et environ 0,01 à environ 30% en poids pour les agents anti-blocage.

Des exemples de résines polaires préférées dans la couche (E) sont les résines de polyamide, un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle, et les polyesters.

Plus spécifiquement, elles comprennent des polyamides synthétiques à longue chaîne ayant des motifs structurels du groupe amide dans la chaîne principale, tels que le PA-6, PA-6,6, PA-6,10, PA-11 et le PA-12 ; un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle ayant un degré de saponification d'environ 90 à 100% en moles, obtenu en saponifiant un copolymère éthylène/acétate de vinyle ayant une teneur en éthylène d'environ 15 à environ 60% en moles ; des polyesters tels que le polyéthylène-téréphtalate, le polybutylène-téréphtalate, le polyéthylène naphhténate et des mélanges de ces résines.

La couche d'oxyde minéral peut être par exemple de la silice, elle est déposée sur une couche de PE, PET ou EVOH.

La couche métallique peut être par exemple une feuille, une pellicule ou une feuille d'un métal tel que l'aluminium, le fer, le cuivre, l'étain et le nickel, ou un alliage contenant au moins un de ces métaux comme constituant principal. L'épaisseur de la pellicule ou de la feuille peut être convenablement choisie et elle est par exemple d'environ 0,01 à environ 0,2 mm. Il est de pratique courante de dégraisser la surface de la couche métallique avant de laminer sur elle le liant de l'invention. La surface métallique peut être quelconque, cependant, l'invention est particulièrement utile

pour la surface extérieure des tuyaux, ces tuyaux pouvant avoir un diamètre extérieur par exemple jusqu'à 0,8 ou 1,5 m et une épaisseur de 2 à 25 mm.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la structure précédente était associée à d'autres couches.

5           La présente invention concerne en particulier une surface métallique revêtue comprenant successivement au moins une couche de résine époxy disposée contre le métal, une couche du liant décrit plus haut et une couche de PEMD.

10           Le principe des résines epoxy est décrit par exemple dans KIRK-OTTMER Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 9 - pages 267-289 3ème édition. Ces résines sont le plus souvent des polyglycidyléther d'un polyphénol.

On utilise avantageusement :

- les produits de condensation du bisphénol A et de l'épichlorhydrine ;
- les résines epoxy-crésol novolac (ECN) ;
- les epoxy phénol novolac ;
- 15       - les résines dérivées du bisphénol F ;
- les dérivés des phénols polynucléaires et des glycidyl éther ;
- les résines cycloaliphatiques ;
- les résines dérivées d'amines aromatiques telles que :
  - les dérivés du tétraglycidylméthylènedianiline
  - 20       • les dérivés du triglycidyl-p-aminophénol
  - les dérivés des triazines tels que le triglycidyl isocyanurate
- les résines dérivées de l'hydantoïne.

25           Les résines utilisées dans la présente invention sont réticulables entre 180 et 250°C. On peut réticuler par exemple avec des amines telles que la diméthyléthanolamine et la méthylène dianiline ou des amides tels que la dicyandiamide ou encore des résines phénoliques.

Ces résines peuvent comprendre des additifs tels que des silicones, des pigments tels que dioxyde de titane, oxydes de fer, du noir de carbone, des charges telles que du carbonate de calcium, du talc ou du mica.

30           Le temps de gel est avantageusement compris entre 20 et 100 secondes, de préférence 40 à 85 secondes.

Le temps de gel est défini par la norme AFNOR NFA 49-706. C'est le temps nécessaire pour provoquer un accroissement rapide de la viscosité à une température déterminée.

Avantageusement, la  $T_g$  est de l'ordre de 90 à 120°C. Ces résines peuvent  
5 se présenter sous forme de poudre ou liquide qu'on projette sur la surface métallique préalablement dégraissée, sablée et chauffée.

L'épaisseur de la couche de résine epoxy peut être comprise entre 20 et 400  $\mu\text{m}$  et de préférence entre 50 et 150  $\mu\text{m}$ .

L'épaisseur de la couche de liant peut être comprise entre 100 et  
10 500  $\mu\text{m}$  et de préférence entre 200 et 350  $\mu\text{m}$ .

L'épaisseur de la couche de polymère thermoplastique (PEMD) peut être comprise entre 0,5 et 5 mm et de préférence 1,5 et 3 mm.

On ne sortirait pas du cadre de l'invention en ajoutant à la résine epoxy, au liant et au polymère thermoplastique des charges, des anti-U.V., des pigments, des  
15 stabilisants, des ignifugeants.

La présente invention concerne aussi un procédé de fabrication de ces surfaces revêtues. La surface métallique est d'abord dégraissée, sablée puis chauffée. La résine epoxy est déposée sous forme liquide ou par projection ou projection électrostatique si c'est une poudre sur la surface métallique chauffée à  
20 200 ~ 240°C. Après environ 20 secondes, c'est-à-dire, peu avant la fin du temps de gel avant que la résine ne soit réticulée pour qu'il reste des fonctions epoxydes pour réagir avec les greffons du liant, on dépose le liant soit par projection si celui-ci est en poudre, soit par couchage ou laminage. Ensuite, on dépose de la même façon le polymère thermoplastique (PEMD).

25 S'agissant de la surface extérieure de tubes métalliques, on procède de la même façon pour la résine epoxy puis le liant est soit déposé par projection si il est disponible en poudre soit le plus souvent extrudé dans une filière annulaire disposée concentriquement autour du tube. Le liant peut aussi être extrudé dans une filière plate produisant un ruban continu qu'on enroule autour du tube par exemple grâce à  
30 la rotation du tube sur lui-même. Le thermoplastique est déposé de la même façon.



Parmi les mélanges de la couche de liant des structures précédentes certains sont de nouveaux produits. Ils sont utiles dans les structures qu'on a décrit plus haut mais ils sont aussi utiles dans des structures multicouches.

La présente invention concerne un mélange utile comme liant de coextrusion et comprenant :

- (A) 50 à 100 parties d'un polyéthylène LLDPE de densité 0,910 à 0,930
- (B) 0 à 50 parties d'un polymère choisi parmi (B1) le polypropylène homo ou copolymère, (B2) le poly(1-butène) homo ou copolymère et (B3) le polystyrène homo ou copolymère,
- la quantité de (A) + (B) étant de 100 parties,
- le mélange de (A) et (B) étant greffé par au moins 0,5 % en poids d'un monomère fonctionnel,
- ce mélange greffé étant lui même dilué dans au moins un polyéthylène (C) LLDPE dont le comonomère a de 4 à 8 atomes de carbone et éventuellement dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D).

La définition des constituants est la même que pour le liant de la structure.

Avantageusement le comonomère de (A) a de 4 à 8 atomes de carbone. Avantageusement (B) est (B1), qui peut être un mélange de plusieurs polymères, et comprend au moins 50 % et de préférence 75 % en moles de propylène. La quantité du monomère de greffage est la même que dans le liant de la structure, de même pour les proportions de (C) et (D).

La présente invention concerne aussi une structure multicouches composée d'une couche comprenant le liant précédent, et directement attachée à celle-ci une couche de résine polaire azotée ou oxygénée telle qu'une couche (E) d'une résine polyamide, d'un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle, d'une résine polyester, d'un oxyde minéral déposé sur un polymère tel que le PE, le polyéthylène téréphtalate ou l'EVOH, ou bien une couche métallique.

Selon cette forme, le liant peut être utilisé comme film de protection.

Selon une autre variante, l'invention concerne aussi la structure précédente et directement attachée à celle-ci, du côté liant, une couche (F) à base de

polyoléfine. La polyoléfine (F) peut être choisie parmi les polymères (A) et (B) précédents.

Ces structures sont utiles pour faire des emballages, par exemple des corps creux rigides tels que des flacons ou des bouteilles ou des poches souples, ou des films multicouches.

Les liants de l'invention sont utiles pour les structures suivantes :

PE/liant/EVOH/liant/PE (PE désigne le polyéthylène)

PE/liant/EVOH

PE/liant/PA

PP/liant/PA

PP/liant/EVOH/liant/PP (PP désigne le polypropylène).

Ces structures et ces emballages peuvent être fabriqués par coextrusion, lamination, extrusion-soufflage...

### Exemples

On a préparé les liants suivants :

Les pourcentages sont en poids

MAH désigne l'anhydride maléique

"g" signifie "greffé".

CC suivi d'un chiffre désigne le mélange de (A) et (B) qu'on a greffé, on le désigne aussi par "concentré".

Liant G1 : 93,75 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,918 / MFI 2,8) + 6,25 % CC1

Liant G2 : 87,5 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,918 / MFI 2,8) + 12,5 % CC1

Liant G3 : 75 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,918 / MFI 2,8) + 25 % CC1

→ Concentré CC1 : PEHD (d = 0,953) g MAH 1,6 % MFI = 3,2

Liant G4 : 95 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,930 / MFI 4) + 5 % CC1

Liant G5 : 90 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,930 / MFI 4) + 10 % CC1

Liant G6 : 85 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,930 / MFI 4) + 15 % CC1

Liant G7 : 95 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,930 / MFI 4) + 5 % CC2

Liant G8 : 90 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,930 / MFI 4) + 10 % CC2

Liant G9 : 85 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,930 / MFI 4) + 15 % CC2

→ Concentré CC2 (80 % LLDPE C4 (0,930/4) + 20 % PP  
(MFI 1) cogreffé MAH 1,6 % - MFI 0,8

Liant G10 : 90 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,930 / MFI 4) + 10 % CC3

Liant G11 : 90 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,930 / MFI 4) + 10 % CC4

5 Liant G12 : 90 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,930 / MFI 4) + 10 % CC5

→ Concentré CC3 (80 % LLDPE C8 (0,920/4) + 20 % PP  
(MFI 1) cogreffé MAH 1,5 % - MFI 0,33

→ Concentré CC4 (80 % HDPE (0,954/MFI 35) + 20 % PP  
(MFI 1) cogreffé MAH 1,5 % - MFI 4,6

10 → Concentré CC5 (80 % HDPE (0,954/MFI 35) + 20 % PP  
(MFI 1) cogreffé MAH 3 % - MFI 0,7.

#### Liants des exemples comparatifs

Liant H0 : Terpolymère éthylène / acrylate de n-butyle/MAH dans les  
proportions respectives suivantes en poids (91,4 / 6 / 2,6)  
15 MFI 5

Liant H1 : 45 % VLDPE (d = 0,910, MFI 0,9) + 55 % Terpolymère  
E / BA / MAH  
(91,4 / 6 / 2,6) MFI 3

20 Liant H2 : 70 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,918, MFI 2,8) + 30 % Terpolymère  
E / BA / MAH  
(91 / 6 / 3) MFI 5

Liant H3 : 70 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,930, MFI 1) + 30 % Terpolymère  
E / BA / MAH  
(91 / 6 / 3) MFI 5

25 Liant H4 : 75 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,918, MFI 2,8) + 25 % LLDPE greffé  
0,4 % MAH (d = 0,920, MFI 1)

Liant H5 : 75 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,930, MFI 4) + 25 % greffé  
0,4 % MAH (d = 0,920, MFI 1)

Liant H6 : 84 % LLDPE C<sub>4</sub> (d = 0,918, MFI 2,8) + 16 % CCO

30 Concentré CCO : Mélange (75 % VLDPE d = 0,870 + 25 %  
PP (MFI 1)) cogreffé à 2,4 % MAH avec MFI 0,6

Des tubes d'acier ont été revêtus dans les conditions suivantes :

- Grenaillage du type → Etat de surface Sa 2½
- Rugosité Rz~70-80 µm
- Chauffage du tube par induction → 180 - 190°C
- 5 - Application du primaire époxy par poudrage électrostatique
- Extrusion de l'adhésif avec un temps époxy / adhésif de 20 sec.
- Extrusion du PEMD immédiatement après l'adhésif
- Refroidissement par une douche d'eau avec un temps époxy /  
10 refroidissement de 3 mn pour s'assurer de la réticulation complète de  
l'époxy.

Dans les exemples suivants, on utilise les produits ci-dessous :

EUROKOTE 714-31PP désigne une résine époxy ayant une  $T_g = 105^\circ\text{C}$   
et fournie par la Société BITUMES SPECIAUX et de caractéristiques :

Masse volumique à  $23^\circ\text{C}$  (NFT 30-043) :  $1,5 \pm 0,05$  g/ml

15 Teneur en humidité (IBS 319) :  $\leq 0,50$  %

Granulométrie (IBS 316) : diamètre médian  $38 \pm 4$  µm  
refus à 96 µm  $< 10$  %

$T_g$  (NFA 49-706) :  $105^\circ \pm 5^\circ\text{C}$

Temps de gel  $80 \pm 10$  s à  $180^\circ\text{C}$ .

20 Elle est désignée par Epoxy 2 dans la suite du texte.

→ Epoxy 1 : Eurokote 714.31 de Bitumes Spéciaux  
(temps gel à  $180^\circ\text{C} = 45$  sec -  $T_g = 105^\circ\text{C}$ )

Cette couche primaire d'époxy a une épaisseur de 70 µm.

Liant (250 µm)

25 Couche externe (2,5 mm)

→ LDPE 1 : LDPE (densité 0,927 - MFI = 0,3)  
chargé à 2,5 % de noir de carbone et stabilisé  
thermiquement

→ PEMD 1 : PEMD ( $d = 0,946$ , MFI = 0,9)

30 chargé à 2,5 % de noir de carbone et stabilisé  
thermiquement

→ PEMD 2 : PEMD ( $d = 0,941$ ,  $MFI = 0,2$ )  
chargé à 2,3 % de noir de carbone et stabilisé  
thermiquement.

#### 5 Exemples comparatifs Comp 1 - Comp 2

Les systèmes de revêtement tri-couches sur base LDPE avec comme adhésif soit un terpolymère fortement réactif (teneur MAH  $> 2 \%$ )  $H_0$  de l'exemple Comp 1), soit une dilution de ce terpolymère dans un VLDPE ( $H_1$  de l'exemple Comp 2) permettent d'obtenir une excellente adhérence à température ambiante ( $> 900 \text{ N/5 cm}$  avec rupture de la polyoléfine). Toutefois, les forces de pelage aux températures élevées sont nettement insuffisantes.

#### Exemples comparatifs Comp 2- Comp 3

L'utilisation d'un PEMD (exemple Comp 3) en lieu et place du PEBD 1 (exemple Comp 2) permet d'améliorer les adhérences aux hautes températures. Toutefois, les forces de pelage à  $23^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$  sont nettement insuffisantes, signe d'une incompatibilité Adhésif / Polyoléfine. D'où l'intérêt d'une sélection adéquate du couple Adhésif / Polyoléfine.

#### Exemples comparatifs Comp 3 - Comp 4 - Comp 5

Les exemples Comp 3 - Comp 4 - Comp 5 décrivent des liants  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$ , obtenus par dilution du terpolymère  $H_0$  dans différentes bases de polyéthylène VLDPE ( $H_1$ ), LLDPE 0,918 ( $H_2$ ), LLDPE 0,930 ( $H_3$ ).

La dilution d'un terpolymère fortement réactif ( $>2 \%$  MAH) dans une base PE quelle que soit sa nature (VLDPE, LLDPE,...) ne permet pas d'atteindre les niveaux d'adhérence souhaités ( $>600 \text{ N/5 cm}$  à  $23^\circ\text{C}$ ,  $>500 \text{ N/5 cm}$  à  $50^\circ\text{C}$ ,  $>200 \text{ N/5 cm}$  à  $70^\circ\text{C}$  et  $150 \text{ N/5 cm}$  à  $80^\circ\text{C}$ ).

#### Exemples comparatifs Comp 6 - Comp 7

Il est connu dans le domaine de la coextrusion de film multicouches PE/liant/PA ou PE/liant/EVOH/liant/PE que l'utilisation en tant que liant d'un LLDPE g MAH pur (l'indice "g" désigne un greffage) ou dilué dans un PE permet d'obtenir de bonnes adhérences. De même, dans le secteur du revêtement de pipe tri-couches PEBD et PEMD, la dilution d'un LLDPE greffé MAH à 0,4 % dans des bases LLDPE  $d = 0,918$  (adhésif  $H_4$  de l'exemple Comp 6) ou LLDPE  $d = 0,930$  (adhésif  $H_5$  de



l'exemple Comp 7) sont des solutions pour obtenir une bonne adhésion avec les LDPE, LLDPE et MDPE. Le niveau d'adhérence est satisfaisant à température ambiante mais décroît trop rapidement lorsque la température augmente (<500 N/5 cm à 50°C, <200 N/5 cm à 70°C, <150 N/5 cm à 80°C).

5                    **Exemple comparatif Comp 8**

L'exemple Comp 8 décrit la formulation du liant H<sub>6</sub> obtenue par dilution d'un mélange (VLDPE + PP) cogreffé MAH à haute teneur (2,6 %) selon le brevet EP 802 207 dilué dans un LLDPE C<sub>4</sub> 0,918. Elle ne permet pas d'obtenir une adhésion satisfaisante quelle que soit la température du test de pelage considérée.

10

Tableau 1

				Force de pelage			
Ex	Epoxy	Adhésif	Polyoléfine	23°C	50°C	70°C	80°C
Comp 1	Epoxy 1	H <sub>0</sub>	PEBD 1	>940	405	180	54
Comp 2	Epoxy 1	H <sub>1</sub>	PEBD 1	> 910	480	210	75
Comp 3	Epoxy 2	H <sub>1</sub>	PEMD 1	390	350	233	156
Comp 4	Epoxy 2	H <sub>2</sub>	PEMD 1	350	268	151	112
Comp 5	Epoxy 2	H <sub>3</sub>	PEMD 1	277	209	190	150
Comp 6	Epoxy 2	H <sub>4</sub>	PEMD 1	1002	360	207	141
Comp 7	Epoxy 2	H <sub>5</sub>	PEMD 1	530	282	163	95
Comp 8	Epoxy 2	H <sub>6</sub>	PEMD 1	230	60	20	10

15                    **Exemples suivant l'invention**

Exemples Ex 1 - Ex 2 - Ex 3

Les exemples Ex 1 - Ex 2 - Ex 3 décrivent les formulations des adhésifs G1 - G2 et G3 obtenus par dilution d'un concentré CC1 (PEHD greffé MAH 1,6 %) à des teneurs respectivement de 6,25, 12,5 et 25 % dans un LLDPE C4 de densité 0,918. Ces combinaisons permettent d'obtenir une adhérence élevée sur tout le domaine de température considérée.

#### Exemples Ex 4 - Ex 5 - Ex 6

Les exemples Ex 4, Ex 5 et Ex 6 décrivent les formulations des adhésifs G4, G5 et G6 obtenues par dilution du même concentré CC1 (PEHD greffé MAH 1,6 %) utilisé dans les formulations des liants G1 - G2 - G3 des exemples Ex 1 - Ex 2 - Ex 3 mais dans un LLDPE C4 de densité supérieure (0,930 au lieu de 0,918) avec des teneurs respectives de 5-10-15 %. Ces nouvelles combinaisons Base / Concentré permettent d'améliorer de façon significative les valeurs d'adhérence de 20°C à 80°C. A la température ambiante, une rupture de PEMD est observée limitant la valeur de la force de pelage mesurée ( $\alpha > 1281$  N/5 cm).

#### Exemples Ex 7 - Ex 8 - Ex 9

Les exemples Ex 7 - Ex 8 - Ex 9 décrivent les formulations des liants G7 - G8 - G9 qui consistent en une dilution du concentré CC2 (LLDPE / PP cogreffé MAH 1,6 %) dans un LLDPE C4 de densité 0,930 à des teneurs respectivement de 5-10-15 % pds. De telles compositions permettent également d'obtenir des adhérences exceptionnelles à température ambiante ( $>1000$  N/5 cm avec rupture du PEMD) et satisfaisantes à hautes températures ( $>200^\circ\text{C}$  à  $80^\circ\text{C}$ ).

#### Exemples Ex 10 - Ex 11 - Ex 12 - Ex 13

L'exemple Ex 10 décrit l'utilisation du liant G8 précédemment décrit dans l'exemple Ex 8 mais en association avec le PEMD 2 dont le MFI est inférieur à celui du PEMD 1 précédemment utilisé dans l'exemple Ex 8 (MFI 0,2 au lieu de 0,6). Cette combinaison permet également d'obtenir des forces de pelage élevées sur toute la plage de température recherchée, voire légèrement améliorées.

Les exemples Ex 10 - Ex 11 - Ex 12 - Ex 13 décrivent les performances des liants G8 - G10 - G11 - G12 qui présentent une composition similaire (90 % LLDPE C4 d = 0,930 MFI4 + 10 % CC) avec respectivement les concentrés CC2, CC4 et CC5 qui se caractérisent comme étant des cogreffés PE / PP à haute teneur en MAH ( $>1,5$  %). Les différentes compositions permettent d'obtenir des adhérences

élevées sur toute la gamme de températures (>1000 N/5 cm à 23°C et >200 N/5 cm à 80°C).

Tableau 2

				Adhésion N / 5 cm			
Ex	Epoxy (70 µm)	Adhésif (250 µm)	PEMD (2,5 µm)	23°C	50°C	70°C	80°C
Ex 1	Epoxy 2	G <sub>1</sub>	PEMD 1	966	582	242	167
Ex 2	Epoxy 2	G <sub>2</sub>	PEMD 1	827	746	292	198
Ex 3	Epoxy 2	G <sub>3</sub>	PEMD 1	845	511	320	170
Ex 4	Epoxy 2	G <sub>4</sub>	PEMD 1	>1281	>1082	423	349
Ex 5	Epoxy 2	G <sub>5</sub>	PEMD 1	>1061	653	456	340
Ex 6	Epoxy 2	G <sub>6</sub>	PEMD 1	>1224	657	452	337
Ex 7	Epoxy 2	G <sub>7</sub>	PEMD 1	>1073	519	277	206
Ex 8	Epoxy 2	G <sub>8</sub>	PEMD 1	>1169	528	314	259
Ex 9	Epoxy 2	G <sub>9</sub>	PEMD 1	>1123	552	289	227
Ex 10	Epoxy 2	G <sub>8</sub>	PEMD 2	>1147	653	-	387
Ex 11	Epoxy 2	G <sub>10</sub>	PEMD 2	1057	553	-	235
Ex 12	Epoxy 2	G <sub>11</sub>	PEMD 2	>1200	732	-	363
Ex 13	Epoxy 2	G <sub>12</sub>	PEMD 2	>1100	632	-	367

## REVENDICATIONS

1 Structure multicouches comprenant successivement :

5 --une couche de résine polaire azotée ou oxygénée telle qu'une couche (E) d'une résine polyamide, d'un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle, d'une résine polyester, d'un oxyde minéral déposé sur un polymère tel que le PE, le polyéthylène téréphtalate ou l'EVOH, ou bien une couche métallique,

10 --une couche constituée d'un mélange utilisé comme liant de coextrusion et comprenant :

▪ (A) 50 à 100 parties d'un polyéthylène homo ou copolymère de densité supérieure ou égale à 0,9,

15 ▪ (B) 0 à 50 parties d'un polymère choisi parmi (B1) le polypropylène homo ou copolymère, (B2) le poly(1-butène) homo ou copolymère et (B3) le polystyrène homo ou copolymère,

▪ la quantité de (A) + (B) étant de 100 parties,

▪ le mélange de (A) et (B) étant greffé par au moins 0,5 % en poids d'un monomère fonctionnel,

20 ▪ ce mélange greffé étant lui même dilué dans au moins un polyéthylène homo ou copolymère (C) ou dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D) ou dans un mélange de (C) et (D),

--une couche (F) en polyéthylène de moyenne densité (PEMD) c'est-à-dire entre 0,94 et 0,950.

25 2. Structure selon la revendication 1 dans laquelle (A) est un LLDPE de densité 0,91 à 0,930, le comonomère ayant de 4 à 8 atomes de carbone.

3. Structure selon la revendication 1 dans laquelle (A) est un PEHD de densité au moins 0,945 et de préférence 0,950 à 0,980.

30

4. Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle (B) est le polypropylène homo ou copolymère.

5. Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle le monomère fonctionnel est l'anhydride maléique et sa teneur est de 1 à 5 % en poids de (A) + (B).

5

6. Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle (C) est un LLDPE dont le comonomère a de 4 à 8 atomes de carbone.

7. Structure selon la revendication 6 dans laquelle la densité de (C) est d'au moins 0,9 et de préférence 0,910 à 0,930.

10

8. Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité de (C) ou (D) ou (C) + (D) est de 97 à 75 parties pour 3 à 25 parties de (A) + (B), la quantité de (A) + (B) + (C) + (D) étant de 100 parties.

15

9. Structure selon l'une quelconque des revendications précédentes comprenant successivement une surface métallique revêtue d'au moins une couche de résine époxy disposée contre le métal, une couche de liant et une couche de PEMD.

20

10. Structure selon la revendication 9 dans laquelle la surface métallique est la surface extérieure d'un tuyau.

11. Mélange utile comme liant de coextrusion et comprenant :

25

- (A) 50 à 100 parties d'un polyéthylène LLDPE de densité 0,910 à 0,930
- (B) 0 à 50 parties d'un polymère choisi parmi (B1) le polypropylène homo ou copolymère, (B2) le poly(1-butène) homo ou copolymère et (B3) le polystyrène homo ou copolymère,

- la quantité de (A) + (B) étant de 100 parties,

30

- le mélange de (A) et (B) étant greffé par au moins 0,5 % en poids d'un monomère fonctionnel,



▪ ce mélange greffé étant lui même dilué dans au moins un polyéthylène (C) LLDPE dont le comonomère a de 4 à 8 atomes de carbone et éventuellement dans au moins un polymère à caractère élastomérique (D).

5           12. Mélange selon la revendication 11 dans lequel le comonomère de (A) a de 4 à 8 atomes de carbone.

10           13. Mélange selon la revendication 11 ou 12 dans lequel (B) est (B1), qui peut être un mélange de plusieurs polymères, et comprend au moins 50 % et de préférence 75 % en moles de propylène.

15           14. Mélange selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 dans lequel le monomère fonctionnel est l'anhydride maléique et sa teneur est de 1 à 5 % en poids de (A) + (B).

            15. Mélange selon l'une quelconque des revendications 11 à 14 dans lequel la densité de (C) est d'au moins 0,9 et de préférence 0,910 à 0,930.

20           16. Mélange selon l'une quelconque des revendications 11 à 15 dans lequel la quantité de (C) et éventuellement (D) est de 97 à 75 parties pour 3 à 25 parties de (A) + (B), la quantité de (A) + (B) + (C) + (D) étant de 100 parties.

            17. Structure multicouches comprenant :

25           - une couche comprenant un liant constitué du mélange selon l'une quelconque des revendications 11 à 16;

            - et directement attachée à celle-ci une couche de résine polaire azotée ou oxygénée telle qu'une couche (E) d'une résine polyamide, d'un copolymère saponifié d'éthylène et d'acétate de vinyle, d'une résine polyester, ou d'un oxyde minéral déposé sur un polymère tel que le polyéthylène, le polyéthylène téréphtalate ou  
30           l'EVOH, ou bien une couche métallique.

**18.** Structure selon la revendication 17 comprenant, du côté du liant, une couche (F) à base de polyoléfine directement attachée à la couche de liant.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01226

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 B32B27/32 C08L51/06 C09J151/06 C08F255/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08L C09J B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 816 460 A (ATOCHEM ELF SA) 7 January 1998 (1998-01-07) * page 5, line 25 - page 6, line 37 ; page 2, line 1 - page 3, line 57 ; abstract * page 4, line 12-31 ---	1-18
X	EP 0 802 207 A (ATOCHEM ELF SA) 22 October 1997 (1997-10-22) cited in the application * page 6, line 33-37 ; page 3, line 33-35 ; page 5, line 8-10 ; abstract ; page 5, line 2-4 * page 4, line 10-26 --- -/--	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 1999

Date of mailing of the international search report

20/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hammond, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/01226

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 477 532 A (SCHMUKLER SEYMOUR ET AL) 16 October 1984 (1984-10-16) * claim 8 ; column 4 ,line 36 - column 5 ,line 7; column 1 ,line 35-39 * column 2, line 30-68 ---	1-8, 11-18
X	US 4 419 408 A (SCHMUKLER SEYMOUR ET AL) 6 December 1983 (1983-12-06) * column 3 ,line 26-57 ; column 1 , line 45-66 ; claims 28,33 * abstract -----	1-8, 11-18

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/01226

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0816460 A	07-01-1998	CA 2209322 A CN 1172723 A JP 10067975 A	27-12-1997 11-02-1998 10-03-1998
EP 0802207 A	22-10-1997	CA 2203178 A CN 1167802 A JP 10067863 A	19-10-1997 17-12-1997 10-03-1998
US 4477532 A	16-10-1984	CA 1150882 A DE 3126145 A DE 3140987 A FR 2488614 A GB 2081723 A,B JP 1402751 C JP 57053578 A JP 62008461 B NL 8103772 A,B US 4472555 A	26-07-1983 08-04-1982 27-01-1983 19-02-1982 24-02-1982 28-09-1987 30-03-1982 23-02-1987 01-03-1982 18-09-1984
US 4419408 A	06-12-1983	US 4409364 A US 4430135 A CA 1200040 A DE 3243318 A FR 2517689 A GB 2111511 A,B JP 1402768 C JP 58103569 A JP 62008462 B NL 8203689 A,B,	11-10-1983 07-02-1984 28-01-1986 09-06-1983 10-06-1983 06-07-1983 28-09-1987 20-06-1983 23-02-1987 01-07-1983



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No  
PCT/FR 99/01226

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 B32B27/32 C08L51/06 C09J151/06 C08F255/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F C08L C09J B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 816 460 A (ATOCHEM ELF SA) 7 janvier 1998 (1998-01-07) * page 5, ligne 25 - page 6, ligne 37 ; page 2, ligne 1 - page 3, ligne 57 ; abrégé * page 4, ligne 12-31 ---	1-18
X	EP 0 802 207 A (ATOCHEM ELF SA) 22 octobre 1997 (1997-10-22) cité dans la demande * page 6, ligne 33-37 ; page 3, ligne 33-35 ; page 5, ligne 8-10 ; abrégé ; page 5, ligne 2-4 * page 4, ligne 10-26 --- -/--	1-18

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 juillet 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/07/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Hammond, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 99/01226

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités. avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 477 532 A (SCHMUKLER SEYMOUR ET AL) 16 octobre 1984 (1984-10-16) * revendication 8 ; colonne 4, ligne 36 - colonne 5, ligne 7 ; colonne 1, ligne 35-59 * colonne 2, ligne 30-68 ---	1-8, 11-18
X	US 4 419 408 A (SCHMUKLER SEYMOUR ET AL) 6 décembre 1983 (1983-12-06) * colonne 3, ligne 26-57 ; colonne 1, ligne 45-66 ; revendications 28,33 * abrégé -----	1-8, 11-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demi Internationale No

PCT/FR 99/01226

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0816460 A	07-01-1998	CA 2209322 A CN 1172723 A JP 10067975 A	27-12-1997 11-02-1998 10-03-1998
EP 0802207 A	22-10-1997	CA 2203178 A CN 1167802 A JP 10067863 A	19-10-1997 17-12-1997 10-03-1998
US 4477532 A	16-10-1984	CA 1150882 A DE 3126145 A DE 3140987 A FR 2488614 A GB 2081723 A, B JP 1402751 C JP 57053578 A JP 62008461 B NL 8103772 A, B US 4472555 A	26-07-1983 08-04-1982 27-01-1983 19-02-1982 24-02-1982 28-09-1987 30-03-1982 23-02-1987 01-03-1982 18-09-1984
US 4419408 A	06-12-1983	US 4409364 A US 4430135 A CA 1200040 A DE 3243318 A FR 2517689 A GB 2111511 A, B JP 1402768 C JP 58103569 A JP 62008462 B NL 8203689 A, B,	11-10-1983 07-02-1984 28-01-1986 09-06-1983 10-06-1983 06-07-1983 28-09-1987 20-06-1983 23-02-1987 01-07-1983